

## DE19701737

Publication Title:

Verfahren zum Verestern von (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol

Abstract:

Abstract of DE19701737

The invention concerns a process for the esterification of (meth)acrylic acid with an alkanol, oxyesters formed as a by-product of esterification being cleaved in turn in an acid-catalysed manner by the addition of monomeric and/or oligomeric (meth)acrylic acid and water. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 01 737 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 69/54**  
C 07 C 67/08  
C 07 C 67/48  
// C 07 C 69/675

⑳ Aktenzeichen: 197 01 737.1  
㉔ Anmeldetag: 20. 1. 97  
㉕ Offenlegungstag: 23. 7. 98

DE 197 01 737 A 1

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Aichinger, Heinrich, Dr., 68199 Mannheim, DE;  
Fried, Michael, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Nestler,  
Gerhard, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Herbst,  
Holger, Dr., 67227 Frankenthal, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

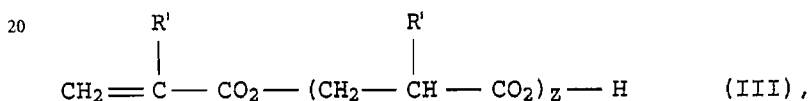
- ⑤④ Verfahren zum Verestern von (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol
- ⑤⑦ Verfahren zum Verestern von (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol, bei dem als Nebenprodukt der Veresterung gebildete Oxyester unter Zusatz von monomerer und/oder oligomerer (Meth)acrylsäure sowie Wasser säurekatalysiert rückgespalten werden.

DE 197 01 737 A 1

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verestern von (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, bei dem man nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und den zu bildenden (Meth)acrylsäureester vom Reaktionsgemisch unter Verbleib eines Oxyester enthaltenden Sumpfsproduktes destillativ abtrennt und entweder

- a) dem Sumpfsprodukt unmittelbar monomere und/oder oligomere (Meth)acrylsäure zusetzt und danach die im Sumpfsprodukt enthaltenen Oxyester im Beisein von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren durch Einwirkung erhöhter Temperatur spaltet, oder
- b) die Oxyester zunächst aus dem Sumpfsprodukt destillativ abtrennt, das Destillat mit monomerer und/oder oligomerer (Meth)acrylsäure versetzt und dann in Anwesenheit von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren die darin enthaltenen Oxyester durch Einwirkung erhöhter Temperatur spaltet.

Der Begriff (Meth)acrylsäure bezeichnet dabei in bekannter Weise Acryl- oder Methacrylsäure. Die Bezeichnung oligomere (Meth)acrylsäure meint die Michael-Addukte von (Meth)acrylsäure mit sich selbst und den dabei entstehenden Folgeprodukten. Solche Michael-Addukte lassen sich durch die allgemeine Formel (III)



- mit Z = eine ganze Zahl von 1 bis 5,  
und R' = H oder CH<sub>3</sub>,

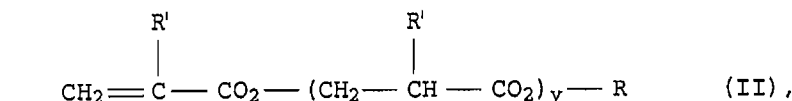
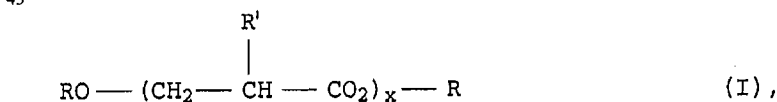
charakterisieren und sind hier von (monomerer) (Meth)acrylsäure sowie von (Meth)acrylsäurepolymerisaten (die durch radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure erhältlich sind) zu differenzieren. Wesentlich ist, daß die Michael-Addition von (Meth)acrylsäure mit sich selbst und den dabei entstehenden Folgeprodukten reversibel ist.

- Oligomere (Meth)acrylsäure fällt z. B. bei der destillativen Behandlung von (z. B. roher) (Meth)acrylsäure (der Begriff "roh" weist einen noch enthaltenen geringen Anteil an insbesondere aldehydischen Verunreinigungen aus) im Sumpf an (vgl. z. B. DE-A-22 35 326).

- Alkylester der (Meth)acrylsäure sind aufgrund ihrer aktivierten ethylenisch ungesättigten C=C Doppelbindung wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von durch radikalische Polymerisation erzeugten Polymerisaten, die z. B. als Klebstoffe Verwendung finden.

- Üblicherweise erfolgt die Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit Alkanolen bei erhöhter Temperatur in flüssiger Phase mit oder ohne Lösungsmittel und in Gegenwart von (Meth)acrylsäure verschiedenen Säuren als Katalysator (vgl. z. B. DE-A 23 39 519). Nachteilig an dieser Herstellungsweise ist, daß sich unter den vorgenannten Veresterungsbedingungen als Nebenreaktionen noch nicht umgesetzter Ausgangsalcohol unter Ausbildung einer Verbindung der nachfolgend angeführten allgemeinen Formel I sowie noch nicht umgesetzte (Meth)acrylsäure unter Ausbildung einer Verbindung der allgemeinen Formel II an die ethylenisch ungesättigte Doppelbindung von bereits gebildeten (Meth)acrylsäurealkylestern addiert (Michael-Addition).

Auch eine sukzessive Mehrfachaddition ist möglich. Ferner können gemischte Typen auftreten. Diese Addukte (Alkoxyester und Acyloxyester) nennt man kurz Oxyester:



- mit X, Y = eine ganze Zahl von 1 bis 5,  
R = Alkyl und  
R' = H oder CH<sub>3</sub>.

- Bei der Herstellung von Estern der Acrylsäure ist das Problem der Oxyesterbildung besonders ausgeprägt, wobei die hauptsächlich gebildeten Oxyester der Alkoxypropionsäureester und der Acyloxypropionsäureester mit X, Y = 1 sind. Bei der Herstellung von Estern der Methacrylsäure erfolgt die Oxyesterbildung in geringerem Maße. Die Entstehung von Oxyestern ist u. a. in der DE-A 23 39 529 beschrieben. Vorstehende Offenlegungsschrift bestätigt, daß die Bildung von Oxyestern im wesentlichen unabhängig von den speziellen Veresterungsbedingungen erfolgt. Von ganz besonderer Bedeutung ist die Oxyesterbildung bei der Herstellung von Acrylsäureestern der C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanole, insbesondere der C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanole, ganz besonders bei der Herstellung von n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Charakteristisch für die Oxyester ist, daß ihr Siedepunkt oberhalb der Siedepunkte von Ausgangssäure, Ausgangsalcohol, gebildeten Zielester, sowie gegebenenfalls mitverwendetem organischem Lösungsmittel liegt.

Die Aufarbeitung eines beliebigen Veresterungs-Reaktionsgemisches erfolgt normalerweise so, daß nicht umgesetzte

Ausgangsverbindungen sowie der Zielester vom Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt werden, wobei der zur Veresterung verwendete Säurekatalysator gegebenenfalls vorher durch Extraktion mittels Wasser und/oder wäßriger Lauge abgetrennt wird (vgl. z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, 5th Ed., VCH S. 167ff). Das im Rahmen einer solchen destillativen Aufarbeitung verbleibende Sumpfpfprodukt enthält die Oxyester, die einen beträchtlichen Ausbeuteverlust bedingen.

Es wurde daher die Anwendung verschiedenster Verfahrensweisen versucht, um die durch das Auftreten der Oxyester entstehenden Probleme zu mindern.

So beschreibt die JP-A-82/62229 die alkalische Verseifung des hochsiedenden Veresterungsrückstandes. Man erhält auf diese Weise zwar einen Teil an eingesetztem Alkohol und Acrylsäure sowie  $\beta$ -HydroxyPropionsäure zurück, doch ist deren einfache und wirtschaftliche Rückführung in die Veresterungsreaktion infolge ihres auf die alkalischen Verseifungsbedingungen rückzuführenden Salzgehaltes nicht möglich, was von Nachteil ist.

Die JP-AS-72/15936 betrifft die Umsetzung von  $\beta$ -Alkoxypropionsäureestern mit Acrylsäure in Gegenwart von starken Säuren unter Gewinnung von Acrylsäureestern (Umesterung). Als Nebenprodukt fällt dabei jedoch in äquimolarer Menge  $\beta$ -Alkoxypropionsäure an, die nicht in die (Meth)acrylsäureveresterung zurückgeführt werden könnte. Die JP-A-93/25086 betrifft die Spaltung des Michael-Additionsproduktes  $\beta$ -ButoxyPropionsäurebutylester (s. Formel I, X = 1, R = Butyl) bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Schwefelsäure und eines Überschusses an Wasser. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß der Umsatz lediglich ca. 30% beträgt.

Die JP-A-94/65149 beschreibt die Spaltung von Michael-Additionsprodukten I und II in Gegenwart von Titanalkoholaten. Nachteilig ist hier der ebenfalls vergleichsweise geringe (< 60%) Umsatz sowie der Bedarf an Titanaten.

Die GB-PS 923 595 offenbart die Aufarbeitung des Rückstandes der Veresterung von Acrylsäure mit Alkanolen in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff. Empfohlen wird u. a. die Entfernung von allen flüchtigen Monomeren vor der Spaltung, die Spaltung in Gegenwart von Schwefelsäure und die Entfernung der Spaltprodukte mit Hilfe eines Inertgasstromes. Entsprechend den Ausführungsbeispielen wird die Spaltung bei wenigstens 300°C durchgeführt. Als Rückstand entsteht Kohlenstoff, welcher aus dem Reaktor mechanisch entfernt werden muß. Daher ist diese Verfahrensweise weder wirtschaftlich noch im technischen Maßstab durchführbar.

Die CN-A 1,063,678 beschreibt die Spaltung des im Veresterungsrückstand enthaltenen Alkoxypropionsäureesters in Gegenwart von Schwefelsäure in einer Kaskade, wobei Temperatur und Katalysatorkonzentration in jedem Reaktor unterschiedlich sind. Gekoppelt mit der Spaltung ist eine Destillation zur Trennung von Alkanol und Acrylat. Das Verfahren ist sehr umständlich und erreicht keine hohen Umsätze.

Die CN-A 1,058,390 betrifft die Spaltung von Alkoxypropionsäureestern in Gegenwart von Schwefelsäure etc. in Alkanole und Acrylsäureester. Es wird dabei schrittweise vorgegangen. Zuerst wird die Spaltung unter Rückfluß durchgeführt und anschließend werden die Reaktionsprodukte abdestilliert. Die Spaltung der acrylsäurehaltigen Esterrückstände der Ethyl-/Methacrylherstellung (Ethylethoxypropionat, Methyl-methoxypropionat) wird in Gegenwart von Ethanol bzw. Methanol durchgeführt. Auch diese Verfahrensweise ist kompliziert und erreicht keine hohen Umsätze.

Die DE-A 195 47 459 und die DE-A 195 47 485 betreffen die Spaltung der Oxyester in Gegenwart von monomerer oder oligomerer (Meth)acrylsäure sowie im Beisein von von vorgenannten Säuren verschiedenen Säuren. Die Bildung der unerwünschten Spaltnebenprodukte läßt sich dadurch deutlich verringern, doch vermag die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu befriedigen.

In der US-A 3 227 746 wird die Spaltung von Alkoxypropionsäurealkylestern in Gegenwart von Dehydratisierungskatalysatoren und Wasser vorgeschlagen. Ein Beisein von monomerer oder oligomerer (Meth)acrylsäure wird nicht einbezogen. Entsprechend Bsp. 6 wird Butoxypropionsäurebutylester in Gegenwart von 100 Gew.-% (bezüglich Oxyester) 85 gew.-%iger Phosphorsäure und 10 Gew.-% (bezüglich Oxyester) Wasser gespalten. Die Gegenwart des Wassers macht gemäß der Lehre der US-A 3,227,746 ein Beisein von Alkanol überflüssig und verhindert, daß nicht umgesetzter Alkoxypropionsäurealkylester ins Destillat übergeht. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist die hohe eingesetzte Katalysatormenge. Ferner vermag die Reaktionsgeschwindigkeit ebensowenig zu befriedigen wie die Bildung von Spaltnebenprodukten.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die Rückspaltung der im Rahmen der Veresterung von (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol gebildeten Oxyester in vorteilhafterer Weise als im Stand der Technik durchzuführen und in das Veresterungsverfahren zu integrieren.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Verestern von (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, bei dem man nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und den zu bildenden (Meth)acrylsäureester vom Reaktionsgemisch unter Verbleib eines Oxyester enthaltenden Sumpfpfproduktes destillativ abtrennt und entweder

a) dem Sumpfpfprodukt unmittelbar monomere und/oder oligomere (Meth)acrylsäure zusetzt und danach die im Sumpfpfprodukt enthaltenen Oxyester im Beisein von von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren durch Einwirkung erhöhter Temperatur spaltet

oder

b) die Oxyester zunächst aus dem Sumpfpfprodukt destillativ abtrennt, das Destillat mit monomerer und/oder oligomerer (Meth)acrylsäure versetzt und dann in Anwesenheit von von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren die darin enthaltenen Oxyester durch Einwirkung erhöhter Temperatur spaltet, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Sumpfpfprodukt oder den aus dem Sumpfpfprodukt destillativ abgetrennten Oxyestern zur Spaltung zusätzlich Wasser zusetzt.

In der Regel werden, bezogen auf die zu spaltenden Oxyester, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, monomere und/oder oligomere (Meth)acrylsäure zugesetzt. Normalerweise erfolgt der Zusatz der monomeren und/oder oligomeren (Meth)acrylsäure in an sich bekannter, mittels Polymerisationsinhibitoren stabilisierter Form. In günstiger Weise wird als oligomere (Meth)acrylsäure der bei der destillativen Reinigung von Roh-(Meth)acrylsäure anfallende

Sumpf hierfür eingesetzt, der hauptsächlich Verbindungen der allgemeinen Formel III enthält.

Die monomere (Meth)acrylsäure und/oder die (Meth)acrylsäureoligomere können dem zu spaltenden Gemisch vor der Spaltung zugesetzt werden. Sie können dem Spaltreaktor aber auch getrennt zugeführt werden.

Unter den Rückspaltungsbedingungen werden die oligomeren (Meth)acrylsäuren rückgespalten, wodurch kontinuierlich freie (Meth)acrylsäure in statu nascendi erzeugt wird. Dies weist gegenüber einer vorab Zugabe von (Meth)acrylsäure den Vorteil auf, daß die zugegebene (Meth)acrylsäure nicht sofort zusammen mit den Spaltprodukten abdestilliert, sondern daß die Spaltung kontinuierlich im Beisein von (Meth)acrylsäure erfolgt, was eine besonders geringe Nebenproduktbildung (Dialkylether, Olefine) bedingt.

Die erfindungsgemäß zur Spaltung zuzusetzende Wassermenge beträgt, bezogen auf die zu spaltenden Oxyester, in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

Gemäß einer vorteilhaften Ausbildung der Erfindung wird das Verfahren im Beisein von molekularem Sauerstoff durchgeführt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Erfindung werden dem zu spaltenden Produkt zusätzlich zu dem gegebenenfalls nach enthaltenen, von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen, sauren Veresterungskatalysator weitere Säuren aus der Gruppe umfassend Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen organischen Säuren wie Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, beispielsweise Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zugesetzt.

Dabei kann die dann insgesamt enthaltene, von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedene, Säuremenge 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des zu spaltenden Produkts, betragen.

Als günstig erweist es sich, wenn durch das zu spaltende Produkt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Schleppmittel für die Spaltprodukte ein Strippgas, das vorzugsweise molekularen Sauerstoff enthält, geführt wird. Zweckmäßigerweise werden als Strippgas Luft oder Gemische von Luft mit Inertgas (z. B. Stickstoff) verwendet.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind vor allem darin zu sehen, daß bei diesem die Spaltung einerseits mit erhöhter Geschwindigkeit verläuft und andererseits gleichzeitig wenig Nebenprodukte wie Ether oder Olefine entstehen. Somit treten u. a. geringere Verluste an Einsatzstoffen, vor allem an Alkoholen, auf, als mit bekannten Verfahren. Außerdem sind hohe Spaltumsätze erzielbar und die direkte Rückführung der Spaltprodukte in die Veresterung bedingt keine Verschlechterung der (Meth)acrylestereinheit.

Bei der destillativen Abtrennung der Oxyester vom Sumpfprodukt richten sich die Destillationsbedingungen nach der Art der bei der Veresterung eingesetzten Alkoholkomponente. In der Regel sind eine Temperatur von 100 bis 300°C und ein Druck von 1 bis 50 mbar vorgesehen. Für das Destillationsverfahren eignet sich jede herkömmliche Destillationsapparatur. Da nur eine einfache Trennaufgabe zu lösen ist, genügt in der Regel ein einfacher Spritzschutz, d. h., eine Kolonne ist normalerweise nicht erforderlich.

Für die erfindungsgemäße Aufarbeitung der bei der Veresterung im Sumpfprodukt anfallenden Oxyester bzw. des vom Veresterungssumpf abgetrennten Oxyesterdestillats kann ein einfacher beheizbarer Reaktor mit Doppelwandheizung oder Heizschlange oder auch ein Zwangsumlaufverdampfer, beispielsweise ein Fallfilmverdampfer oder Flachverdampfer, gekoppelt mit einem Verweilzeitbehälter, verwendet werden. Zur besseren Trennung der Spaltprodukte vom Sumpfprodukt bzw. Oxyesterdestillat ist ggf. eine auf die Spaltapparatur aufgesetzte Rektifikationsvorrichtung z. B. eine Füllkörper-, Packungs- oder Bodenkolonne zweckmäßig. Diese Rektifikationsvorrichtung wird in der Regel mit Polymerisationsinhibitoren (z. B. Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether etc.) stabilisiert betrieben.

Typische Bedingungen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Spaltung der bei der Veresterung im Sumpfprodukt anfallenden bzw. vom Sumpfprodukt abgetrennten Oxyester sind folgende:

Katalysator: wenigstens eine Säure aus der Gruppe umfassend Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure, sowie von (Meth)acrylsäure verschiedene organische Säuren wie z. B. Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, beispielsweise Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure

Katalysatormenge: 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 5–15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Sumpfprodukts bzw. auf die Menge des vom Sumpfprodukt abgetrennten Oxyesterdestillats

(Meth)acrylsäuremenge: 5–50 Gew.-%, vorzugsweise 10–40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Sumpfprodukts bzw. auf die Menge des vom Sumpfprodukt abgetrennten Oxyesterdestillats

Wassermenge: 0,1–20 Gew.-%, vorzugsweise 1–10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Sumpfprodukts bzw. auf die Menge des vom Sumpfprodukt abgetrennten Oxyesterdestillats

Temperatur: 150–250°C, vorzugsweise 180–230°C

Druck: vorzugsweise drucklos bzw. reduzierter Druck (so daß die Spaltprodukte unmittelbar abdampfen)

ggf. Strippgas Menge: 1–100 l/h × l

Reaktionszeit: 1–10 Std.

Umsatz: ≥ 90%.

Die Reaktionsführung läuft z. B. in der Weise, daß das zu spaltende Sumpfprodukt kontinuierlich aus der destillativen Aufarbeitung des Veresterungsgemisches ausgeschleust und mit dem Spaltkatalysator, dem Wasser und der monomeren und/oder oligomeren (Meth)acrylsäure dem Spaltreaktor zugeführt wird. Die Reaktionsführung kann aber auch diskontinuierlich, d. h. batchweise, durchgeführt werden. Auch eine halbkontinuierliche Reaktionsführung ist möglich, bei der das zu spaltende Produkt, Wasser und die monomere und/oder oligomere (Meth)acrylsäure kontinuierlich dem Spaltreaktor, der den Spaltkatalysator enthält, zugeführt wird und das Sumpfprodukt erst nach Beendigung der Spaltung aus dem Spaltreaktor batchweise entfernt wird. Die Spaltprodukte werden kontinuierlich destillativ abgetrennt und zweckmäßigerweise in die Veresterung rückgeführt.

Wird die Veresterung so durchgeführt, daß das bei der Veresterung gebildete Wasser über eine dem Veresterungsreaktor aufgesetzte Rektifikationskolonne kontinuierlich abgetrennt wird, erfolgt die Rückführung der Spaltprodukte in die Veresterung vorzugsweise über diese Rektifikationskolonne (zweckmäßig wird in die untere Hälfte der Rektifikationskolonne rückgeführt).

Die monomere und/oder oligomere (Meth)acrylsäure und das Wasser können dem Spaltreaktor getrennt oder gemeinsam oder aber auch im Gemisch mit dem zu spaltenden Produkt zugeführt werden.

Die Anwendbarkeit des beschriebenen Spaltverfahrens ist nicht auf eine spezielle Natur des Veresterungsprozesses, als dessen Nebenprodukte die Oxyester, also die Additionsverbindungen I und II, anfallen, beschränkt. In der Regel werden die Ester nach den üblichen Verfahren hergestellt (s. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, 5th Ed., VCH, S. 167ff).

Ein typisches Beispiel für die Bedingungen, unter denen die der Spaltung der Oxyester vorausgehende Veresterung stattfinden kann, lassen sich kurz wie folgt darstellen:

Alkohol: (Meth)acrylsäure 1 : 0,7–1,2 (molar) 10  
 Katalysator: Schwefelsäure oder Sulfonsäuren (z. B. p-Toluolsulfonsäure)  
 Katalysatormenge: 0,1–10 Gew.-% (vorzugsweise 0,5–5 Gew.-%) bzgl. Einsatzstoffe  
 Stabilisierung: 200–2000 ppm Phenothiazin (bezogen auf das Gewicht der Einsatzstoffe)  
 Reaktionstemperatur: 80–160°C, vorzugsweise 90–130°C  
 Reaktionszeit: 1–10 Std., vorzugsweise 1–6 Std. 15

Gegebenenfalls wird ein Schlepptmittel (z. B. Cyclohexan oder Toluol) zur Entfernung des Veresterungswassers eingesetzt. Die Veresterung kann drucklos, mit Überdruck oder Unterdruck sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der säurekatalysierten Veresterung von Acrylsäure mit Alkanolen hat das nach der Abtrennung des sauren Veresterungskatalysators, der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe und des Acrylesters resultierende Sumpfprodukt in der Regel folgende Zusammensetzung:

1–20 Gew.-% Acrylester  
 50–80 Gew.-% Alkoxypropionate (s. Formel I) 25  
 5–30 Gew.-% Acyloxypropionate (s. Formel II)  
 Rest: hauptsächlich Stabilisatoren (Phenothiazin) und Polymerisate.

Weitere Einzelheiten und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens können dem im folgenden beschriebenen Ausführungsbeispiel entnommen werden. 30

Zunächst soll anhand eines Vergleichsbeispiels ein mit einem nicht erfindungsgemäßen Verfahren erzieltetes Ergebnis beschrieben werden.

#### Vergleichsbeispiel 1

Ein aus Glas bestehender Umlaufreaktor (Volumen: 1 l), beheizt mit einer Heizkerze, wurde mit 500 g eines Oxyesterdestillats, gewonnen von vom sauren Veresterungskatalysator befreiten Veresterungsrückstand der n-Butylacrylatherstellung, und 40 g p-Toluolsulfonsäure gefüllt. Das Oxyesterdestillat enthielt 35

11,0 Gew.-% Butylacrylat, 40  
 64,8 Gew.-% Butoxyester I ( $R = C_4H_9$ )  
 20,5 Gew.-% Acyloxyester II ( $R = C_4H_9$ ).

Es wurden stündlich 10 l Luft in das Gemisch eingeleitet.

Die Spalttemperatur betrug 195°C und der Arbeitsdruck lag bei 1 atm. 45

Standgeregelt wurde dem Spaltreaktor während der Spaltung kontinuierlich der zu spaltende Veresterungsrückstand zugeführt.

Die Spaltprodukte wurden dampfförmig abgeführt und am Kopf der auf den Spaltreaktor aufgesetzten Kolonne (50 cm  $\times$  2,8 cm, leer) kondensiert. Innerhalb von 119,5 Stunden wurden 7401 g Gemisch (62 g/h) der Spaltung zugeführt und 7080 g Spaltprodukte kondensiert. 50

Entsprechend der gaschromatographischen Analyse enthielt das Kondensat:

72,0 Gew.-% Butylacrylat  
 13,9 Gew.-% Butanol  
 4,8 Gew.-% Acrylsäure 55  
 1,4 Gew.-% Dibutylether  
 6,6 Gew.-% Butene  
 0,2 Gew.-% Butoxypropionsäurebutylester  
 Umsatz: 96 Gew.-% bezogen auf Oxyester 60

#### Beispiel

##### Beispiel für die erfindungsgemäße Verfahrensweise

Ein aus Glas bestehender Umlaufreaktor (Volumen 1 l), beheizt mit einer Heizkerze, wurde mit 500 g des Oxyesterdestillats aus Vergleichsbeispiel 1, 40 g p-Toluolsulfonsäure, 100 g Acrylsäure (mit 300 ppm Phenothiazin stabilisiert) und 20 g Wasser gefüllt. Es wurden stündlich 10 l Luft in das Gemisch eingeleitet. 65

Die Spalttemperatur betrug 195°C, der Arbeitsdruck 1 atm.

Standgeregelt wurde dem Spaltreaktor das zu spaltende Oxyesterdestillat, 20 Gew.-% Acrylsäure und Wasser (4 Gew.-%, bezogen auf Oxyesterdestillat) kontinuierlich zugeführt. Die Spaltprodukte wurden am Kopf der auf dem Reaktor aufgesetzten Kolonne (50 cm × 2,8 cm, leer) kondensiert.

Innerhalb von 100 Stunden wurde 15250 g Oxyesterdestillat (153 g/h), 3050 g stabilisierte Acrylsäure und 600 g Wasser der Spaltung zugeführt und 18350 g Produktgemisch kondensiert. Entsprechend der gaschromatographischen Analyse enthielt das Kondensat nach Abzug des Wassers:

73,8 Gew.-% Butylacrylat  
6,5 Gew.-% Butanol  
12,9 Gew.-% Acrylsäure  
0,7 Gew.-% Dibutylether  
2,8 Gew.-% Butene  
< 1 Gew.-% Butoxypropionsäurebutylester  
Umsatz: 97 Gew.-%, bezogen auf Oxyester.

15

#### Vergleichsbeispiel 2

Es wird wie im Beispiel, aber ohne Zusatz von Wasser verfahren. Durchsatz: 108 g/h bei 96 Gew.-% Umsatz (bezogen auf Oxyester). Nebenprodukte (Summe aus Olefin und Dibutylether): 4,0 Gew.-%, bezogen auf Kondensat.

20

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Verestern von (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, bei dem man nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und den zu bildenden (Meth)acrylsäureester vom Reaktionsgemisch unter Verbleib eines Oxyester enthaltenden Sumpfsproduktes destillativ abtrennt und entweder
  - a) dem Sumpfsprodukt unmittelbar monomere und/oder oligomere (Meth)acrylsäure zusetzt und danach die im Sumpfsprodukt enthaltenen Oxyester im Beisein von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren durch Einwirkung erhöhter Temperatur spaltet
  - oder
  - b) die Oxyester zunächst aus dem Sumpfsprodukt destillativ abtrennt, das Destillat mit monomerer und/oder oligomerer (Meth)acrylsäure versetzt und dann in Anwesenheit monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedenen Säurekatalysatoren die enthaltenen Oxyester durch Einwirkung erhöhter Temperatur spaltet, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Sumpfsprodukt oder den aus dem Sumpfsprodukt destillativ abgetrennten Oxyestern zur Spaltung zusätzlich Wasser zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dem zu spaltenden Produkt zugesetzte Menge an monomerer und/oder oligomerer (Meth)acrylsäure 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das zu spaltende Produkt, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dem zu spaltenden Produkt zugesetzte Menge an monomerer und/oder oligomerer (Meth)acrylsäure 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das zu spaltende Produkt, beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dem zu spaltenden Produkt zugesetzte Menge Wasser 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das zu spaltende Produkt, beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dem zu spaltenden Produkt zugesetzte Menge Wasser 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das zu spaltende Produkt, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren im Beisein von molekularem Sauerstoff durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das zu spaltende Produkt bei Temperaturen von 150°C bis 250°C gespalten wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu spaltenden Produkt als Säure eine Mineralsäure und/oder eine von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedene organische Säure zugesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedene zugesetzte Säuremenge 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das zu spaltende Produkt, beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die von monomerer und oligomerer (Meth)acrylsäure verschiedene zugesetzte Säuremenge 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das zu spaltende Produkt, beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltung bei reduziertem Druck (< 1 atm) durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zu Entfernung der Spaltprodukte ein Strippgas durch das zu spaltende Produkt geführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Strippgas ein Sauerstoff enthaltendes Gas verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die anfallenden Spaltprodukte unmittelbar in die Veresterung rückgeführt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanol ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanol n-Butanol oder 2-Ethylhexanol ist.